

## FLAME-RETARDANT POLYAMIDE COMPOSITION

Patent Number: JP7228775

Publication date: 1995-08-29

Inventor(s): OKA HIDEAKI; others: 03

Applicant(s):: KURARAY CO LTD

R requested Patent: ☐ JP7228775

Application Number: JP19940020567 19940217

Priority Number(s):

IPC Classification: C08L77/06 ; C08K3/22 ; C08K3/26 ; C08K3/34 ; C08K3/38 ; C08K5/02 ; C08K5/06 ; C08L101/04

EC Classification:

Equivalents:

---

### Abstract

---

**PURPOSE:** To obtain a polyamide composition reduced in water asorbency and improved in flame retardancy, heat resistance and impact resistance by mixing a specified polyamide with an organohalogen compound and an inorganic compound.

**CONSTITUTION:** This composition is obtained by mixing 100 pts.wt. polyamide made from a dicarboxylic acid component comprising 60-100mol% terephthalic acid and a diamine component comprising 60-100mol% 1,9-nonanediamine and having an intrinsic viscosity (in concentrated sulfuric acid at 30 deg.C) of 0.4-3.0dl/g with 10-100 pts.wt. organohalogen compound selected from brominated PS, brominated styrene/maleic anhydride polymer, brominated epoxy resin, etc., and 0.5-50 pts.wt. inorganic compound selected from Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, sodium antimonate, SnO<sub>2</sub>, ZnO, iron oxides Mg(OH)<sub>2</sub> Ca(OH)<sub>2</sub>, zinc borate, kaolin clay and CaCO<sub>3</sub>.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-228775

(43) 公開日 平成7年(1995)8月29日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C08L 77/06	LQR			
C08K 3/22	KKR			
3/26				
3/34	KKT			
3/38				

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-20567	(71) 出願人	000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(22) 出願日	平成6年(1994)2月17日	(72) 発明者	岡 秀明 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社 クラレ内
		(72) 発明者	柏村 次史 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社 クラレ内
		(72) 発明者	横田 伸一 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラ レ内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 難燃性ポリアミド組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【構成】 [A] ジカルボン酸成分の60～100モル%がテレフタル酸であるジカルボン酸成分と、ジアミン成分の60～100モル%が1,9-ノナンジアミンであるジアミン成分とからなるポリアミド100重量部；

[B] 下記の群から選ばれる有機ハロゲン化合物1～100重量部；および [C] 下記の群から選ばれる無機化合物0.5～50重量部からなる難燃性ポリアミド組成物。有機ハロゲン化合物：臭素化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンエーテル、臭素化ビスフェノール型エポキシ系重合体、デカブロモビフェニルなど、無機化合物：三酸化アンチモン、酸化錫、酸化亜鉛、カオリンクレー、炭酸カルシウムなど。

【効果】 難燃性に優れると共に、耐熱性、低吸水性、耐衝撃性などのいずれの性能にも優れ、電気・電子部品、その他の成形材料などに好適。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 [A] ジカルボン酸成分の60～100モル%がテレフタル酸であるジカルボン酸成分と、ジアミン成分の60～100モル%が1, 9-ノナンジアミンであるジアミン成分とからなり、濃硫酸中30℃で測定した $[\eta]$ が0.4～3.0dl/gであるポリアミド100重量部；[B] 下記の群から選ばれる有機ハロゲン化合物1～100重量部；および[C] 下記の群から選ばれる無機化合物0.5～50重量部からなる難燃性ポリアミド組成物。有機ハロゲン化合物：臭素化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンエーテル、臭素化ビスフェノール型エポキシ系重合体、臭素化スチレン無水マレイン酸重合体、臭素化エポキシ樹脂、臭素化フェノキシ樹脂、デカブロモジフェニルエーテル、デカブロモビフェニル、臭素化ポリカーボネート、パークロロシクロペンタデカン、臭素化架橋芳香族重合体

無機化合物：三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ナトリウム、酸化錫、酸化亜鉛、酸化鉄、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、硼酸亜鉛、カオリンクレー、炭酸カルシウム

【請求項2】 ポリアミド[A]の末端基の10%以上が封止されている、請求項1記載の難燃性ポリアミド組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規なポリアミド組成物に関する。詳しくは、難燃性に優れると共に、耐熱性、耐衝撃性、低吸水性などの性能にも優れたポリアミド組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ナイロン6、ナイロン66に代表される脂肪族ポリアミドは、耐熱性、耐薬品性、剛性、耐磨耗性、成形性などの優れた性質を持つために、エンジニアリングプラスチックとして多くの用途に使用されてきた。電気・電子分野では、UL-94規格に基づく高い難燃性が要求されるので、種々の難燃剤による難燃化の方法が多数提案され、実用化されている。しかしながら、これらの脂肪族ポリアミドは吸水性が大きく、成形品の寸法変化や物性低下などが問題となっていた。さらに近年では、難燃化が必要とされる電気・電子分野では、部品の高密度実装、半田付け工程の効率化などの目的で、表面実装方式(SMT)と呼ばれる方法が急速に浸透しており、それにともないこれまでの樹脂では耐熱性の面でも対応できなくなってきた。

【0003】これに対し、最近では1, 6-ヘキサレンジアミンとテレフタル酸からなるポリアミドを主成分とした6T系ポリアミドと呼ばれる半芳香族ポリアミドも難燃性が必要な電気・電子分野に参入しており、特開平3-239755号公報、特開平4-96970号公報などには、6T系ポリアミドを始めとする半芳香族ポリア

ミドの難燃化技術が提案されている。しかしながら、テレフタル酸と1, 6-ヘキサレンジアミンからなるポリアミドは、ポリマーの分解温度を超える370℃付近に融点があるため、熔融重合、熔融成形が困難であり、実用に耐えるものではない。そのため実際には、アジピン酸、イソフタル酸などのジカルボン酸成分、あるいはナイロン6などの脂肪族ポリアミドを30～40モル%共重合することにより、実使用可能温度領域、すなわち280～320℃程度にまで低融点化した組成で用いられているのが現状である。このように多量の第3成分(場合によっては第4成分)を共重合することは、確かにポリマーの低融点化には有効なものの、一方では結晶化速度、到達結晶化度の低下を伴い、その結果、高温下での剛性、耐薬品性、寸法安定性などの諸物性が低下するばかりでなく、成形サイクルの延長に伴う生産性の低下をも招く。また、吸水による寸法安定性などの諸物性の変動に関しても、芳香族基の導入により、従来の脂肪族ポリアミドに比べれば多少改善されてはいるものの、実質的な問題解決のレベルまでには達していない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】以上のように、汎用ナイロンの吸水性による物性低下を従来の半芳香族ポリアミドを使用することによりある程度は補うことはできたが、依然改良が望まれる性能も多い。特に、難燃性成形材料として使用する場合には、耐熱性、低吸水性などの性能の更なる改良が望まれる。

【0005】本発明の目的は、耐熱性、低吸水性、耐衝撃性などのいずれの性能にも優れた難燃性ポリアミド組成物を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意研究した結果、テレフタル酸と1, 9-ノナンジアミンを主成分とするポリアミドと、特定の種類と量の難燃剤を組み合わせ使用した組成物において初めて、上記性能に優れた難燃性ポリアミド組成物を得ることができることを見出だして、本発明を完成するに至った。

【0007】本発明によれば、上記の目的は、[A] ジカルボン酸成分の60～100モル%がテレフタル酸であるジカルボン酸成分と、ジアミン成分の60～100モル%が1, 9-ノナンジアミンであるジアミン成分とからなり、濃硫酸中30℃で測定した $[\eta]$ が0.4～3.0dl/gであるポリアミド100重量部；[B] 下記の群から選ばれる有機ハロゲン化合物1～100重量部；および[C] 下記の群から選ばれる無機化合物0.5～50重量部からなる難燃性ポリアミド組成物を提供することにより達成される。有機ハロゲン化合物：臭素化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンエーテル、臭素化ビスフェノール型エポキシ系重合体、臭素化スチレン無水マレイン酸重合体、臭素化エポキシ樹脂、臭素

化フェノキシ樹脂、デカブロモジフェニルエーテル、デカブロモビフェニル、臭素化ポリカーボネート、パークロシクロペンタデカン、臭素化架橋芳香族重合体  
無機化合物：三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ナトリウム、酸化錫、酸化亜鉛、酸化鉄、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、硼酸亜鉛、カオリンクレー、炭酸カルシウム  
以下、本発明を具体的に説明する。

【0008】本発明の組成物の構成成分であるポリアミドは、用いられるジカルボン酸成分のうち、テレフタル酸成分が60モル%以上であり、好ましくは75モル%以上、より好ましくは90モル%以上である。テレフタル酸成分が60モル%未満の場合には、得られるポリアミドの耐熱性、低吸水性の各性能が低下するため好ましくない。

【0009】テレフタル酸成分以外の他のジカルボン酸成分としては、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、2-メチルアジピン酸、トリメチルアジピン酸、ピメリン酸、2, 2-ジメチルグルタル酸、3, 3-ジエチルコハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、スベリン酸などの脂肪族ジカルボン酸；1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸；イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-フェニレンジオキシジ酢酸、1, 3-フェニレンジオキシジ酢酸、ジフェン酸、ジ安息香酸、4, 4'-オキシジ安息香酸、ジフェニルメタン-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-4, 4'-ジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、あるいはこれらの任意の混合物を挙げることができる。これらのうち芳香族ジカルボン酸が好ましく使用される。さらに、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸などの多価カルボン酸を熔融成形が可能な範囲内で用いることもできる。

【0010】本発明の組成物の構成成分であるポリアミドに用いられるジアミン成分としては、1, 9-ノナンジアミン成分が60モル%以上であり、好ましくは75モル%以上、より好ましくは90モル%以上である。ジアミン成分の組成がこの範囲であれば、得られるポリアミドの耐熱性、成形性、低吸水性、軽量性、耐衝撃性の各性能に優れるので好ましい。

【0011】1, 9-ノナンジアミン成分以外の他のジアミン成分としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1, 4-ブタンジアミン、1, 6-ヘキサンジアミン、1, 8-オクタンジアミン、1, 10-デカンジアミン、1, 12-ドデカンジアミン、3-メチル-1, 5-ペンタンジアミン、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサンジアミン、2, 4, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサンジアミン、2-メチル-1, 8-オク

タンジアミン、5-メチル-1, 9-ノナンジアミンなどの脂肪族ジアミン；シクロヘキサンジアミン、メチルシクロヘキサンジアミン、イソホロンジアミンなどの脂環式ジアミン；p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、キシレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルなどの芳香族ジアミン、あるいはこれらの任意の混合物を挙げることができる。なかでも2-メチル-1, 8-オクタンジアミンが好ましい。

【0012】本発明の組成物の構成成分であるポリアミドは、好ましくはその分子鎖の末端基の10%以上、より好ましくは40%以上、さらに好ましくは70%以上が、モノカルボン酸やモノアミンなど、ポリアミド末端のアミノ基またはカルボキシル基と反応性を有する単官能性の化合物である末端封止剤により封止されていることが望ましい。末端封止を行うことによって、熔融安定性、耐熱水性などの性能がさらに優れた組成物を得ることができる。

【0013】本発明の組成物の構成成分であるポリアミドを製造する際に用いることができる末端封止剤の使用量は、用いる末端封止剤の反応性、沸点、反応装置、反応条件などによって変化するが、通常、ジカルボン酸とジアミンの総モル数に対して0.1~15モル%の範囲内で使用される。

【0014】本発明の組成物の構成成分であるポリアミドは、結晶性ポリアミドを製造する方法として知られている任意の方法を用いて製造することができる。例えば、酸クロライドとジアミンを原料とする溶液重合法あるいは界面重合法、ジカルボン酸とジアミンを原料とする熔融重合法、固相重合法、熔融押出機重合法などの方法により重合可能である。以下に、ポリアミドの重合法の一例を示す。

【0015】本発明者らの研究によれば、触媒および必要に応じて末端封止剤を、最初にジアミンおよびジカルボン酸に一括して添加し、ナイロン塩を製造した後、いったん200~250℃の温度において濃硫酸中30℃における極限粘度 $[\eta]$ が0.10~0.60dl/gのプレポリマーとし、さらに固相重合するか、あるいは熔融押出機を用いて重合を行うことにより、容易に本発明のポリアミドを得ることができる。プレポリマーの極限粘度 $[\eta]$ が0.10~0.60dl/gの範囲内であると、後重合の段階においてカルボキシル基とアミノ基のモルバランスのずれや重合速度の低下が少なく、さらに分子量分布の小さな、各種性能や成形性に優れたポリアミドが得られる。重合の最終段階を固相重合により行う場合、減圧下または不活性ガス流通下に行うのが好ましく、重合温度が200~280℃の範囲内であれば、重合速度が大きく、生産性に優れ、着色やゲル化を有効に押さえることができるので好ましい。重合の最終



段階を溶融押出機により行う場合、重合温度が370℃以下であるとポリアミドの分解がほとんどなく、劣化の無いポリアミドが得られるので好ましい。

【0016】本発明に用いられるポリアミドの、濃硫酸中30℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ は0.4~3.0dl/gであり、好ましくは0.6~2.0dl/g、より好ましくは0.8~1.8dl/gである。

【0017】上記ポリアミドを製造するに際して、前記の末端封止剤の他に、例えば、触媒として、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸またはその塩またはそのエステル、具体的にはカリウム、ナトリウム、マグネシウム、バナジウム、カルシウム、亜鉛、コバルト、マンガン、錫、タングステン、ゲルマニウム、チタン、アンチモンなどの金属塩やアンモニウム塩、エチルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、ヘキシルエステル、イソデシルエステル、オクタデシルエステル、デシルエステル、ステアリルエステル、フェニルエステルなどを添加することができる。

【0018】本発明の難燃性組成物は、上記ポリアミド以外の構成成分として、有機ハロゲン化合物を含有する。有機ハロゲン化合物としては、具体的には、臭素化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンエーテル、臭素化ビスフェノール型エポキシ系重合体、臭素化スチレン無水マレイン酸重合体、臭素化エポキシ樹脂、臭素化フェノキシ樹脂、デカブロモジフェニルエーテル、デカブロモビフェニル、臭素化ポリカーボネート、パークロロシクロペンタデカン、臭素化架橋芳香族重合体であり、特に臭素化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンエーテルが好ましい。これらの有機ハロゲン化合物は1種単独で、あるいは2種以上を混合して使用しても良い。また、これらの有機ハロゲン化合物のハロゲン元素含量は15~87%であることが好ましい。また、上記の有機ハロゲン化合物は前記ポリアミド100重量部に対して、1~100重量部、好ましくは10~60重量部である。

【0019】本発明の難燃性組成物は、上記ポリアミドおよび有機ハロゲン化合物以外の構成成分として、無機化合物を含有する。無機化合物の具体的な例としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ナトリウム、酸化錫、酸化亜鉛、酸化鉄、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、硼酸亜鉛、カオリンクレー、炭酸カルシウムが挙げられる。これらの無機化合物はシランカップラーやチタンカップラーなどで処理されていても良く、1種単独で、あるいは2種以上を混合して使用しても良い。また、これらの無機化合物は前記ポリアミド100重量部に対して、0.5~50重量部、好ましくは1~30重量部である。

【0020】さらに、本発明の難燃性組成物は、上記構成成分以外の構成成分として、リン化合物を含有しても

良い。リン化合物の具体的な例としては、リン酸エステル、含ハロゲンリン酸エステル、縮合リン酸エステル、ポリリン酸塩、赤リンなどを挙げることができる。これらのリン化合物は、1種単独で、あるいは2種以上を混合して使用しても良い。また、これらのリン化合物は前記ポリアミド100重量部に対して、好ましくは0.1~30重量部、より好ましくは0.5~20重量部である。リン化合物の添加により、本発明の難燃性組成物の難燃性のさらなる向上、熱着色の防止などの効果が得られる。

【0021】さらに、本発明の難燃性組成物には、必要に応じてガラス繊維、炭素繊維、ホウ素繊維、アラミド繊維、液晶ポリエステル繊維などの繊維状充填剤、シリカ、シリカアルミナ、アルミナ、タルク、グラファイト、二酸化チタン、二硫化モリブデン、ポリテトラフルオロエチレンなどの粉末状充填剤と組み合わせて使用することができる。これらの充填剤は通常、本発明の組成物100重量部に対し1~100重量部を配合して使用すると、力学特性と成形性のバランスが取れ、好ましい。

【0022】さらに、本発明の組成物は、上記の添加剤のほかに、必要に応じて、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、ヒンダードアミン系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、チオ系酸化防止剤、着色剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、帯電防止剤、可塑剤、滑剤、結晶核剤あるいは他種ポリマーなども添加することができる。

【0023】上記各構成成分の配合方法としては、重縮合反応時に添加するか、あるいはドライブレンドする方法、押出機を用いた溶融混練配合などの方法が挙げられるが、操作の容易さから、通常は後者の方法が有利である。

【0024】本発明の難燃性ポリアミド組成物は難燃性に優れるばかりではなく、耐熱性、耐衝撃性、低吸水性などのいずれの性能にも優れ、電気・電子部品などに幅広い条件下で好適に使用できる。

【0025】

【実施例】以下、本発明の難燃性ポリアミド組成物を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限されるものではない。なお、実施例中の末端封止率、極限粘度、燃焼性、耐衝撃強度、飽和吸水率は以下の方法により測定した。

【0026】末端封止率： $^1\text{H-NMR}$  (500MHz, 重水素化トリフルオロ酢酸中、50℃で測定)を用い、各末端基ごとの特性シグナルの積分値よりカルボキシル基末端、アミノ基末端および封止末端の数をそれぞれ測定し、下記の式(1)から末端封止率を求めた。測定に用いた代表的なシグナルの化学シフト値を以下に示す。

$$\text{封止率}(\%) = [(A - B) \div A] \times 100 \quad \cdots \cdots (1)$$

〔式中、Aは分子鎖末端基総数（これは通常、ポリアミド分子の数の2倍に等しい）を表し、Bはカルボキシル基末端およびアミノ基末端の合計数を表す〕

【0027】

【表1】

末端基の種類	特性シグナルの化学シフト値
	$\delta 8.3 \text{ ppm}$
	$\delta 8.6 \text{ ppm}$
	$\delta 3.3 \text{ ppm}$
	$\delta 3.1 \text{ ppm}$
	$\delta 7.6 \text{ ppm}$

【0028】極限粘度 $[\eta]$ ：濃硫酸中、30℃にて、0.05, 0.1, 0.2, 0.4 g/dlの濃度の試料の固有粘度( $\eta_{inh}$ )を測定し、これを濃度0に外挿した値を極限粘度 $[\eta]$ とした。

$$\eta_{inh} = [\ln(t_0/t_c)] / c$$

〔式中、 $\eta_{inh}$ は固有粘度(dl/g)を表し、 $t_0$ は溶媒の流下時間(秒)を表し、 $t_c$ は試料溶液の流下時間(秒)を表し、 $c$ は溶液中の試料の濃度(g/dl)を表す。〕

【0029】燃焼性：以下に示すUL規格の規定に準じて行った。試験片の上端をクランプで止めて試験片を垂直に固定し、下端に所定の炎を10秒間当てて離し、試験片の燃焼時間(1回目)を測定する。消火したら直ちに再び下端に炎を当てて離し、試験片の燃焼時間(2回目)を測定する。5片について同じ測定を繰り返し、1回目燃焼時間のデータ5個と、2回目燃焼時間のデータ5個の、計10個のデータを得る。10個のデータの合計をT、10個のデータのうち最大値をMとする。Tが50秒以下、Mが10秒以下でクランプまで燃え上がらず、炎のついた溶融物が落ちて12インチ下の木綿に着火するようなことがなければV-0相当、Tが250秒以下、Mが30秒以下でその他はV-0と同様の条件を満たせばV-1相当となる。

【0030】耐衝撃強度：ポリアミドの融点より約20℃高い温度で射出成形した63.5×13×3mmの大きさの絶乾状態の試料片を、23℃にてASTM D256に規定された方法で測定した。

【0031】飽和吸水率：融点より20℃高い温度で熱プレスし、150℃で5分間の冷却を行った、厚さ約2

00μmのフィルム(5cm×5cm)を、減圧下に120℃で5日間乾燥し、秤量した後、23℃の水中に10日間浸漬し、秤量して、増量分の浸漬前の重量に対する割合(%)として求めた。

【0032】実施例1

テレフタル酸3272.9g(19.70mol)、  
1,9-ノナンジアミン3165.8g(20.0mol)、安息香酸73.27g(0.60mol)、次亜リン酸ナトリウム一水和物6.5g(原料に対して0.1重量%)および蒸留水6リットルを内容積20リットルのオートクレーブに入れ、窒素置換した。100℃で30分間攪拌し、2時間かけて内部温度を210℃に昇温した。この時、オートクレーブは22kg/cm<sup>2</sup>まで昇圧した。そのまま1時間反応を続けたのち230℃に昇温し、その後2時間の間、230℃に温度を保ち、水蒸気を徐々に抜いて圧力を22kg/cm<sup>2</sup>に保ちながら反応させた。次に、30分かけて圧を10kg/cm<sup>2</sup>まで下げ、更に1時間反応させて、 $[\eta] = 0.25 \text{ dl/g}$ のプレポリマーを得た。これを、100℃減圧下で12時間乾燥し、2mm以下の大きさまで粉碎した。これを230℃、0.1mmHg下、10時間固相重合し、融点317℃、 $[\eta] 1.35 \text{ dl/g}$ 、末端封止率90%、白色のポリアミドを得た。次にこのポリアミドを減圧下120℃で24時間乾燥し、平均長6mmのガラス繊維(PPG製PPG3540)、および臭素化ポリスチレン(日産フェロ有機化学(株)製、パイロチェック68PB)、および三酸化アンチモン(日本精鉱(株)製、パドックスC)を表2に記載の量をドライブレンドした。これを、1軸押出機(スクリュウ径4

0 mm、 $L/D=28$ 、シリンダー温度 $=320\sim350^{\circ}\text{C}$ 、回転数 $=60\text{rpm}$ ）を用いて熔融混練し、ペレット化した。得られた組成物を、シリンダー温度 $340^{\circ}\text{C}$ 、金型温度 $100^{\circ}\text{C}$ で射出成形し、得られた成形品の各種物性値を測定した。得られた結果を下記の表2に示す。

#### 【0033】実施例2

実施例1において、ジアミン成分を1, 9-ノナンジアミン2849.2 g (18.0モル)、2-メチルー1, 8-オクタンジアミン316.58 g (2.0モル)、安息香酸73.27 g (0.60モル)とした以外は、実施例1に記載した方法でポリアミドを重合して、融点が $310^{\circ}\text{C}$ 、極限粘度 $[\eta]$ が $1.26\text{dl/g}$ 、末端の封止率が90%である白色のポリアミドを得た。次に、このポリアミドに表2に記載の難燃剤およびガラス繊維を実施例1に記載の方法で配合し、得られた組成物をシリンダ温度 $340^{\circ}\text{C}$ 、金型温度 $100^{\circ}\text{C}$ で射出成形し、得られた成形品の各種物性値を測定した。得られた結果を下記の表2に示す。

#### 【0034】実施例3

実施例1において、テレフタル酸の量を3372.5 g (20.3モル)、ジアミン成分を1, 9-ノナンジアミン2849.2 g (18.0モル) および2-メチルー1, 8-オクタンジアミン316.58 g (2.0モル) とし、安息香酸用いなかったこと以外は、実施例1に記載した方法でポリアミドを重合して、融点が $310^{\circ}\text{C}$ 、極限粘度 $[\eta]$ が $1.28\text{dl/g}$ 、末端封止率が0%の白色のポリアミドを得た。次に、このポリアミドに表2に記載のガラス繊維および臭素化ポリフェニレン

エーテル（グレートレイクスケミカル製、GLC PO-64P）および三酸化アンチモンを実施例1に記載の方法で配合し、得られた組成物を、シリンダ温度 $340^{\circ}\text{C}$ 、金型温度 $100^{\circ}\text{C}$ で射出成形し、得られた成形品の各種物性値を測定した。得られた結果を下記の表2に示す。

#### 【0035】実施例4

実施例2で得たポリアミドに、表2に記載のガラス繊維および臭素化ポリフェニレンエーテルおよびアンチモン酸ソーダ（日産化学工業（株）製、サンエボックNA-1075）を実施例1に記載の方法で配合し、得られた組成物を、シリンダ温度 $340^{\circ}\text{C}$ 、金型温度 $100^{\circ}\text{C}$ で射出成形し、得られた成形品の各種物性値を測定した。得られた結果を下記の2に示す。

#### 【0036】比較例1

実施例1において、テレフタル酸2325.9 g (14.0モル)、イソフタル酸996.8 g (6.0モル)、1, 6-ヘキサレンジアミン2324.2 g (20.0モル)、安息香酸24.43 g (0.20モル)とした以外は、実施例1に記載した方法でポリアミドを重合し、融点が $320^{\circ}\text{C}$ 、極限粘度 $[\eta]$ が $1.02\text{dl/g}$ 、末端封止率が45%の淡黄色のポリアミドを得た。次に、このポリアミドに表2に記載の難燃剤およびガラス繊維を実施例1に記載の方法で配合し、得られた組成物をシリンダ温度 $340^{\circ}\text{C}$ 、金型温度 $100^{\circ}\text{C}$ で射出成形し、得られた成形品の各種物性値を測定した。得られた結果を下記の表2に示す。

#### 【0037】

#### 【表2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 2
ポリアミド [A]	9-T	9M-T	9M-T	9M-T	6-1T
[ $\eta$ ] (dl/g)	1.35	1.26	1.28	1.26	1.02
末端封止率 (%)	90	90	0	90	45
有機ハロゲン化合物 [B] (417:100重量部に対する重量部)	臭素化PS <sup>1)</sup> (30)	臭素化PS <sup>1)</sup> (30)	臭素化PPE <sup>2)</sup> (30)	臭素化PPE <sup>2)</sup> (30)	臭素化PS <sup>1)</sup> (25)
無機化合物 [C] (417:100重量部に対する重量部)	三酸化アンチモン (10)	三酸化アンチモン (10)	三酸化アンチモン (10)	アンチモン酸ナトリウム (10)	三酸化アンチモン (9)
その他の添加剤 (417:100重量部に対する重量部)	ガラス繊維 (30)	-	ガラス繊維 (30)	ガラス繊維 (30)	ガラス繊維 (30)
組成物物性					
燃焼性					
T (秒)	14.2	10.3	16.0	17.5	12.0
M (秒)	2.5	2.1	3.2	3.3	1.9
燃焼性	V-0相当	V-0相当	V-0相当	V-0相当	V-0相当
耐衝撃強度 (kgcm/cm)	9	6	8	8	5
平衡吸水率 (%)	1.7	2.9	1.8	1.8	4.3

1) 臭素化ポリスチレン、 2) 臭素化ポリフェニレンエーテル

【0038】

【発明の効果】本発明のポリアミド組成物は、難燃性に優れると共に、耐熱性、低吸水性、耐衝撃性などのい

れのパ能にも優れ、電気・電子部品、その他の成形材料などに好適に使用することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

5/02

5/06

C08L101/04

識別記号

KKU

KKV

LTA

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72)発明者 林原 広

岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社

クラレ内